



公開特許公報

特許願 (公)
後記ラなし
昭和49年2月15日

特許庁長官 齋藤 実 通 長

1. 発明の名称
塩化ビニル系樹脂組成物

2. 特許請求の範囲に記載された発明の要旨

3. 発明者
住所 広島県大竹市西条2丁目9 小島経夫
氏名 井手 茂 雄 (外3名)

4. 特許出願人
住所 東京都中央区京橋2丁目6番地
氏名 (名称) (603) 三興レイヨン株式会社
代表者 金澤 隆 三
国策
5. 代理人
住所 東京都港区芝平町13番地 静光虎ノ門ビル 万 式 社
電話 504-0721
氏名 井野士 (6579) 青 木 朗 印 井 野 士
49-018323 (外 3 名)

①特開昭 50-123764

④公開日 昭50.(1975) 9.29

②特願昭 49-18323

②出願日 昭49.(1974) 2.15

審査請求 未請求 (全12頁)

庁内整理番号 7188 45

6843 48
6692 48
6692 48

⑤日本分類

250C/21.83
250C/42.18
250A294
260E/62.21

⑥Int.Cl³

C08L 27/06A
C08F 265/06
(C08L 27/06
C08L 33/12)

1. 発明の名称

塩化ビニル系樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1) ポリ塩化ビニルもしくは80%以上(重量比以下同様)以上の塩化ビニルを含む共重合体又はこれらの混合物99.9~80部(重量部、以下同様)、および

(2) 還元粘度 η_{sp}/c ($c=0.10g/100ml$ アロホルム中、25℃にて測定、以下同様)が2.0以上であるポリメタクリレート20~60部を含むラタックスの存在下に還元粘度が10以下となるようにスチレン80~80%とアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステル70~20%との単量体混合物(以下、固成分という)80~40部を重合させ、この生成共重合体に対して0.1~5%のアニオン性界面活性剤を添加して得られる95%以上が20~80.0 μ の粒子径を有する二段重合体1部からなることを特徴とする良好な加工性を有する塩化ビニル系樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は加工性の良好な塩化ビニル系樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、塩化ビニル系樹脂をらびにポリメタクリレートラタックスの存在下にスチレンとアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルの混合物を重合して得た重合体をアニオン性界面活性剤で処理してなる二段重合体とからなる新規な塩化ビニル系樹脂組成物に関する。

ポリ塩化ビニルは良好な化学的物理的性質を有し、広く用いられているが、種々の意味で加工性が悪いという欠点がある。即ち、熔融粘度が高く、流動性が悪くかつ熱分解しやすい為、成形加工領域が狭いばかりでなく、ゲル化温度が高く、ロールなどの混練操作等で速やかに粉体から均一な溶解物を得難く、溶解成形物の表面状態が劣悪になる場合が多い。可塑剤の添加によってこれらの欠点の一部を解決することはよく知られているが可塑剤の揮発性散逸の問題がある他に、機械的性質の

低下をもたらす。また、硬質樹脂の用途分野にかいてはかかる解決すら望めない。

一方、長時間の成形中変らぬ光沢を付与したり、ゲル化速度を早めたり、深絞り成形を可能にしたり、成形品の表面を平滑にしたり、あるいは金属面への粘着性を低下せしめることにより生産性を向上せしめたりする、いわゆる加工性の向上を目的として従来から塩化ビニル樹脂と相溶性を有する共重合体を加工助剤としてブレンドすることが検討されてきた。しかし、上述の要求を悉く満足する方法は未だかつて提案されていない。例えば、メチルメタクリレートとスチレンとの共重合体をブレンドする方法（特公昭32-4140）は僅く微かな溶融粘度の低下をもたらすに過ぎず、又成形品の表面を平滑にする効果もわずかである。他金属面への粘着性の改善などは全く認められない。スチレンとアクリロニトリルとの共重合体をブレンドする方法（特公昭29-5246）は得られる組成物の熱安定性が悪く、ゲル化速度、深絞り等にも与える効果は殆んど認められない他、荷性向

増大し、生産性を低下せしめると言ふ欠点が見出されている。これらの欠点を改善する目的で種々の溶剤の併用が検討されているが、塩化ビニル系樹脂組成物の物理的性質を保持するうえからその使用量には上限があるため満足すべき効果は期待できない。

さらに、メチルメタクリレート系重合体は、重合体のガラス転移温度(T_g)が高いため、乳化重合にて合成したエマルジョンを顔料として得られる粉体は、1 μ 以下の微小な結度を有する粉体を多量に含む極めて作業性が悪く、生産工程上、種々の困難を伴う。

上記欠点を補足するため、懸濁重合によって重合すれば生成重合体の粒子が大きく（約100 μ ）、粉体取扱い上、有利であるが、これを塩化ビニル樹脂に配合しても、粒子の見掛けの凝集エネルギーが大なるため、塩化ビニル樹脂への分散性が悪く、所望ブツが多発し、良好な成形物を得られない。

前記メチルメタクリレート系樹脂の優れた加工

上の効果も全く認められない。

これらのものに較べると、メチルメタクリレートを主成分とする共重合体を用いた場合は（特公昭40-5811、同46-1855）ゲル化速度の促進効果が大きく、又、特に高濃度の引張強度が増大するなど二次加工性改善が大きい。一方では得出しフィルム之光沢の欠如、未ゲル化物（フィッシュアイとも呼ばれる）の発生等の弊点を有し最終製品の商品価値を低下する。

近年、シートあるいはフィルムの成形方法としてカレンダーリングがその生産性を増しつつあるが、上記メチルメタクリレート系重合体は本質的に金属面への粘着性が大きい為、これらと配合してなる塩化ビニル系樹脂との混合組成物は、仕上げロール面に対する粘着性が増加し、そのため、シートやフィルム表面に欠陥を生じるといふ欠点をも有している。更に、上記粘着性に加えてメチルメタクリレート系重合体は溶融粘度が高く、これら粘着性と溶融粘度の両者が原因となって成形時に於けるトルダ（混練抵抗）が著るしく

特性を保有しながら且つ、優れた滑性持続性をも併用するには、ポリメチルメタクリレートの形状を改質することなく、更に滑性の優れた物質を何らかの方法で添加させ、好ましくは、ポリメチルメタクリレートの粒子の周囲に併存存在させてやれば良いと思われる。

以上の着想のもとに本発明者等は広範な検討をもちこたった結果、まず、メチルメタクリレートを重合して塩化粘度 η_{sp}/c ($c = 0.10g/100cc$ クロロホルム中、25°Cで測定) が2.0以上の重合体(A成分)を得、この重合体のラテックスでスチレンとアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルとの混合物(B成分)を添加して、B成分の重合体の塩化粘度 η_{sp}/c が1.0以下となるように重合し、更に0.1~5%のアニオン性界面活性剤を加えて得られる二成分重合物を塩化ビニル系樹脂に配合することにより、ポリメチルメタクリレートの有する二次加工性を具備したまま、優れた滑性持続性を有し、しかも成形トルダの小なる塩化ビニル系樹脂組成物を得られることが判

明した。

本発明に係る塩化ビニル系樹脂組成物は、

(i) ポリ塩化ビニルおよび/または80%以上の塩化ビニルを含む共重合体99.9~80部、および

(ii) 還元粘度7.5d/gが2.0以上であるポリメタメタクリレート(A成分)20~80部を含むラテックスの存在下に還元粘度7.5d/gが1.0以下となるようにスチレン80~80%とアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステル70~20%との単量体混合物(B成分)80~40部を重合させ、この生成共重合体に対して0.1~6%のアニオン性界面活性剤を加えて得られる、95%以上が80~800μの粒子径を有する二成分重合体0.1~20部からなることを特徴とする。

この塩化ビニル系樹脂組成物は、透明性を維持し、高温時にかける伸度が大きいなどポリ塩化ビニル樹脂よりも二次加工性に優れ、なおかつロール面からの離脱性などの性能の長期持続性に優

れ、かつ、成形時にかけるトルク(流動抵抗)が小さいために高速成形が可能であるなどの特性を有する。

(i)成分の塩化ビニル系樹脂は、ポリ塩化ビニル、または80%以上の塩化ビニルと20%以下の他の共重合可能なモノエチレン系不飽和化合物からなる共重合体であって、通常塩化ビニル系重合体と呼ばれる重合体がこれに含まれる。これらは混合物であってもよい。

次に(ii)成分について詳しく説明する。

本発明の(ii)成分の特性の一つは、重合体の組成にあり、他の一つは、アニオン性界面活性剤処理により凝固粒子が肥大化された点にある。まず、重合体の組成について説明する。

(ii)成分を構成する重合体は、塩化ビニル系樹脂と相溶性が大であるポリメタメタクリレート相(A成分)の存在下でスチレンとアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルとの単量体混合物(B成分)を重合せしめて得られ、分子量の大きなポリメタメタクリレートの鎖の周囲に、

低分子量の(ii)成分重合体が極めて均一に分散した状態で存在する形態をとっている。かくして、優れた性能の持続性が得られるのである。

この思想は耐性、あるいは金属面からの脱落性などの新しい観点から塩化ビニル系樹脂の加工特性を検討するうえに極めて有用であり、例えば(ii)成分あるいは(ii)成分重合体をそれぞれ単独配合しても得られた性能は得られないし又、(ii)成分重合体の存在下で(ii)成分単量体の重合をおこなった場合、即ち、本発明と全く逆の合成方法(逆二成分重合)をとった場合(この方法は最近、米国のロームアンドハース社より提案された。フランス特許第2,101,814および南ア特許第7104627参照)はもともと性能効果を内蔵している(ii)成分の重合体の表面を粘着性が大きいポリメタメタクリレート(A成分)で覆ってしまう為に金属面からの離脱性あるいは性能の長期持続性などの当初の目的を十分に達成することはできない。また、高温下での伸度、ゲル化速度等が非常に小さくなり二次加工性に悪影響を及ぼす。これは、グラ

ト活性からみて、上記の如き方法では、メタメタクリレート(A成分)の多くが(ii)成分重合体上にグラフトすることが考えられ、従って(ii)成分と(ii)成分重合体のそれぞれの特性を相殺するであろうことから理解できるところである。

本発明の思想に近い他の手段としては(ii)成分の単量体、(ii)成分とをそれぞれ別個に重合後、ラテックス状態で混合して造粒する方法が考えられる。この場合は、上記逆二成分重合よりも性能に優れるが、本発明には及ばない。さらに、この方法は極めて製造しにくいという欠点がある。即ち(ii)成分単量体と(ii)成分とをそれぞれ別個に重合したのちにラテックス状態で混合するという手段が煩雑であることに加え(ii)成分重合体の見掛け上のガラス転移温度が常温以下である為にラテックス混合物を造粒しても、凝固粒子は粗大(1.000μ以上)となり、従って、これを乾燥機ドラッシャー等を用い粉砕する工程が必要となる。これらの比較は後記実施例(表1)に示されるとおりである。

本発明の(ii)成分の合成において、(A)成分の存在

下で両成分を混合すると、恐らく幾分溶解した水溶性のポリメタクリレートのエマルジョン粒子の膜層に疎水性の両成分が侵入して混合を開始し、結果として内側に両成分、外側に両成分という配置を有する極めて理想的な分散状態が実現するものと考えられ、両成分と両成分とのそれぞれの相溶効果によって優れた加工特性を發揮すると解釈される。グラフト活性的には、両成分が両成分上にグラフトする確率は極めて低いが、両成分の存在下で両成分を混合することによって上記の如き理想的な分散状態が得られるのであろう。

次に各成分の説明をおこなうと、メタクリレート成分（両成分）は、両成分の合計量100部に対して20～60部が適量であり、好ましくは40～50部である。60部を超えると、ポリメタクリレートの特性が強くなりすぎて本来の目的の性能が損われる。20部未満では、溶性以外の二次加工性が全く損われ他は特性の持続性も悪くなる。

両成分の分子量が大であることは一つの要で

もしくは、メタクリル酸エステルは70～200好ましくは50～80多である。ステレン含量が両成分中80多を超えると溶性が低下する他最終生成物の透明性が損われる。一方、ステレン含量が20多未満、即ち、アクリル酸エステルもしくは、メタクリル酸エステル含量が80多を超えると、最終生成物のゲル化挙動が極端に遅くなってしまい、金庫面からの離脱性、押出量などが小さくなり、溶性が相殺される結果、良い加工特性を示さない。

アクリル酸エステルもしくは、メタクリル酸エステルとしては、例えばメタクリレート、エチルアクリレート、ノブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、2-ヘキシルアクリレート、クロロエチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ノブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、クロロエチルメタクリレート等が挙げられ、特にガラス転移点の低い部量体、例えば、ノブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、エチルアクリレ

あり、還元粘度 η_{sp}/c が2.0以上であることが、優れた二次加工性ならび溶性持続性を發揮する為に必要な。また、 η_{sp}/c が2.0未満では、ポリメタクリレート本来の加工特性に及ぼす効果が認められない他に、低分子量の両成分部量体との相溶効果も小さく、溶性持続性も低い。

両成分は、両成分の合計量100部に対し40～80部、好ましくは50～60部である。既に述べたように40部未満では溶性が損われ、80部を超えると二次加工性および溶性が失われる。

両成分混合体の特性は、分子量が極めて低いことであり、両成分混合体単体の還元粘度 η_{sp}/c を1.0以下にすることが優れた特性を得る為に必要な。好ましくは、 η_{sp}/c が0.8～0.2である。また、 η_{sp}/c が1.0を超えると、両成分混合体の特性である溶性的効果が失われ、最終的に二段重合物は優れた溶性を示さない。

両成分を誘起するステレンは80～60多好ましくは50～70多、他方アクリル酸エステル

等には効果が顕著である。これらは、それぞれ単独あるいは二種以上同時に使用できる。

両成分の重合様式は、単量体を混合した状態で添加し重合して得られる状態、即ち、ステレン成分と（メタ）アクリル酸エステル成分が共重合の形をとらせることが必要であり、ステレンにアクリル酸エステルもしくは、メタクリル酸エステルをグラフトさせたり、又は、その逆の重合様式をとらせてはならない。生成物のなかで、例えば、ステレン等の重合がブロック的に存在すると最終生成物を塩化ビニル系樹脂に混合した組成物は透明性を失うことになる。

二段重合物即ちは乳化重合法に従って調製する。乳化剤としては通常知られるものが使用でき、また、重合開始剤としては、水溶性、油溶性およびレドックス系のものが用いられる。重合体の還元粘度 η_{sp}/c は一般に行われているように連鎖移動剤、重合温度等を適宜選定することにより任意かつ容易に調節できる。

次に二段重合体の重合数子のアニオン性界面活

性剤による肥大化処理についてのべる。

上に述べた如く、ポリマー組成を定めることにより、二次加工性、滑性持続性をはじめ、種々の優れた特性が得られる。しかしすでに述べたようにメタルメタクリレート系重合体は、それ自体のガラス転移点が高いため、製膜条件の適正性が狭く、膜固粒子が極めて小で、作業性が著るしく悪い他二次加工性の向上につながらる耐融性度の高さが、反面、成形加工時での押出しトルクの増大に結びつく為、高速度成形などには、不適であると言ふ一次加工性上の大きな問題点がある。

アニオン性界面活性剤による処理はこれらの問題点を解決するものである。即ち、二重重合体に対し0.1~5%のアニオン性界面活性剤を加え、緩析固化する事によって、膜固粒子の肥大化反応を生じさせ、95%以上が20~300 μ の粒径分布を有するような重合体を合成することによって、上記作業性の問題は勿論のこと、更に滑性持続性が良好になる他、押出しトルクの増大という一次加工上の問題点も解決する。

塩、フェニルポリエトキシアルキルサルフェート塩、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、リン酸アルキルエステル塩及びナフタレンスルホン酸ナトリウムとホルムアルデヒドとの縮合物などが挙げられる。これらは2種以上を同時に使用してもよい。

添加量は、エマルジョン中の重合体に対して、0.1~5%である。0.1%未満では所望の肥大化が達成されず、またトルクも増大する。5%を超えると、塩化ビニル樹脂に配合した組成物の透明性が低下する。

上記アニオン性界面活性剤は水溶液の形態で重合体ラテックス中に添加し、酸を含む凝固液中で緩析、固化するが、重合体ラテックスの緩析後、アニオン性界面活性剤を加え、つづいて膜固固化反応を進行させても、本発明の意図する肥大化反応は容易に進行する。

凝固剤は、使用するアニオン性界面活性剤の種類によって使い分けられるが、一般に酸塩液もしくは、酸、塩析用系が望ましい。

上記現象についての理論的説明は完全ではないが、次の如く推定される。すなわち、アニオン性界面活性剤が、エマルジョン粒子の表面に吸着され、酸を含む凝固液との接触による凝固過程で、粒子間の衝突が促進される間に凝固の界面活性剤は容易に中和され、粒子間の凝集反応が進行してゆくのであろう。かくして、1 μ 以下の微凝集は容易に20 μ 以上の肥大化粒子になる。

又、上記粒子の表面に残存する中和されたアニオン性界面活性剤は、塩化ビニル系樹脂に配合された場合、一種の増粘剤としての働きを有するため、滑性に優れる二重構造物自体の作用と相俟って成形時のトルク増大が抑制され、しいては優れた二次加工性を有しながら、一次加工性にも優れる重合体組成物となる。

上記アニオン性界面活性剤としては、それぞれの目的に応じて通常知られている全てのものが使用でき、例えば、脂肪酸ナトリウム、縮脂肪酸リウム、アルキルスルホン酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ソジソ酸ソーダ

増粘剤としては、上記アニオン性界面活性剤のほかにカチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤等を用いることが不可能ではないが、それぞれその効果は著るしく小さい。また、例えば、ジオクテルブタレート（以下DOP）はこれを多量に用いるならば、粒子の肥大化が生じるが、生成粒子を塩化ビニル樹脂に配合すると無数のブツを発生するので好ましくない。

上記処理後の重合体は、乾燥中に、二次凝集によって見掛け上、300 μ 以上の粗粒子ができることがあるが、これは例えば、ヘンツェルミキサ一などで容易に粉砕され、かくして95%以上が20~300 μ の粒径を有する共重合体が得られるのである。

かかる二重重合体（II成分）の塩化ビニル系樹脂に対する配合割合は、得られる組成物100部にあつて0.1~20部である。0.1部未満では配合による効果が殆ど出現せず、逆に20部を超えると塩化ビニル系重合体本来の物性がいかされる。

以上述べた如く、本発明で製造する各要件を全て満足するように合成された二段重合物を用いて初めて述べた加工特性、滑性を有する塩化ビニル系樹脂組成物が得られるのである。

二段重合物(II)と塩化ビニル系樹脂(I)との混合は、一般に常用される方法に従って行いことができる。得られた塩化ビニル系樹脂組成物は、安定剤、滑剤、耐衝撃強化剤、可塑剤、着色剤、充填剤、発泡剤等を加え、もしくは加えずに成形に使用できる。

以下、実施例について本発明をさらに詳細に説明する。実施例中「部」および「部」はそれぞれ重量部および質量部を意味する。

実施例 1

攪拌機および冷却装置付き反応容器に蒸留水 350 部、ジオクテルスルファ琥珀酸エステルソーダ塩 1.5 部、過硫酸アンモニウム 0.2 部、メチルメタクリレート 50 部、およびノ-Octaチルメルカプタン 0.015 部とを仕込み、容器内を密閉して置換した後、攪拌下、反応容器を 65℃ に昇

温し、8 時間加熱攪拌した。続いて、メチレン 80 部、ノ-Octaチルメルカプタン 1.5 部の混合物を 1 時間だけ加えて添加し、添加終了後、更に 5 時間加熱攪拌して重合を終了した。このラテックスを冷却後エマルジョン中の塩化ビニルに対して 8 分のオレイン酸カリウムを添加し、塩化アルミニウムにて塩析し、ろ過、水洗、乾燥して試料 8 を得た。

試料 8 の粒状分布を測定したところ、800 ~ 150 μ = 14.9%, 150 ~ 100 μ = 29.8%, 100 ~ 60 μ = 35.5%, 60 ~ 20 μ = 18.1%, 20 μ 以下 = 0.2% であった。

同様な反応条件下にて、蒸留水 250 部、ジオクテルスルファ琥珀酸エステルソーダ塩 1.5 部、過硫酸アンモニウム 0.2 部、メチルメタクリレート 100 部およびノ-Octaチルメルカプタン 0.03 部とを仕込み 65℃ にて 8 時間重合して、一段重合物 (比較例 3) を得た。

同様にして、蒸留水 250 部、ジオクテルスルファ琥珀酸エステルソーダ塩 1.5 部、過硫酸アンモニウム 0.2 部、メチレン 50 部、ノ-Octaチルメルカプタン 1.0 部とを仕込み 65℃ にて 5 時間重合して比較例 6 を合成した。

又、試料 8 と全く同一組成で、オレイン酸カリウムを添加しない場合を比較例 6 とした。

この場合の粒状分布は、800 ~ 150 μ = 11.4%, 150 ~ 100 μ = 15.6%, 100 ~ 60 μ = 15.9%, 60 ~ 20 μ = 24.3%, 20 μ 以下 = 8.2% であった。

上記各試料の 8 部をポリ塩化ビニル (平均重合度 715) 100 部、ジブチルセバレート 2.0 部、エポキシ系可塑剤 1.3 部、滑剤 0.4 部とヘンシェルミキサーにて混合し、内容 1.20 部にブレンドを終了し、供試物の加工特性を試験した。試験結果を表 1 に示す。

表 1 から明らかなように、内成分あるいは内成分のそれぞれを単独でブレンドした混合 (比較例 3, 4) あるいは全成分を共重合体としてした場合 (比較例 5) 等は滑性への効果は全く認められない。

逆二段重合法 (比較例 2) を並びにラテックス

逆二段重合法 (比較例 2) を並びにラテックス

次の割合で配合物(比較例2)の清性を比較例
よりは劣るが、ロール破り時間と共に清性が
低下し清性の持続性がない。吐出量も小さく、
且つ高温下における伸びおよびゲル化速度が低く
二次加工性に劣る。

オレイン酸カリウムを添加しない割合(比較例
6)はトルクが劣る。

以下空白

表 1 重合物の合成方法の影響

試料番号	重合物の組成成分及び各成分の割合		20				性		
	(A)成分 *1, *2 MMA g/gD/c	(B)成分 *3, *4 SA/gB / 30p/c Bz/gB	ロール清性 *6		吐出 量 *7 (g/分)	高圧引 伸強度 *8 (kg/cm ²)	ゲル化 時間 *9 (分)	最大トルク *10 (kg/cm ²)	
			5	10					
実例 1	50	30	42	42	4.2	532	210	13	38
比較例 1	50	30	40	35	3.4	333	181	18	—
2	50	30	35	35	3.8	278	179	20	—
3	100	30	30	28	2.5	280	280	33	55
4	0	—	33	25	2.4	262	166	43	49
5	MMA/gB / BzA = 50/30/20 70p/c = 1.8		30	27	2.4	219	180	26	45
6			40	40	4.0	502	210	12	45

符号の説明

—: (A)成分単量体の重合後(B)成分を添加して
重合

+: (A)成分と(B)成分重合体とをラテックス状
で混合

→: (B)成分の重合後、(A)成分単量体を添加し
て重合

*1 メチルメタクリレート

*2 メチルメタクリレートの 70p/o
φ = 0.10g/100ml クロロホルム
25℃で測定

*3 スチレン

*4 エーテルアクリレート

*5 スチレンとエーテルアクリレートと
の共重合体としての 70p/o、あらかじめ
作成した連鎖移動剤の量と 70p/o と
の換算率より算出

*6 6 インチロールを用い、ロール間隔 2
mm 以下、ロール間隔 2 mm 以下で試料 20g
195℃、ロール間隔 2 mm 以下で試料 20g

5 mm を間隔 1 mm 以下で試料 20g 5 mm
間隔からの粘着性を比較した。評価は 5
点法とし 5 が粘着性最高、1 が粘着性
最小としてある。即ち数値が 5 に近い
程、清性が大なることを示す。

*7 25 の吐出量を用いて一定の吐出条件
(回転数 4.0 rpm, C₁=120, C₂=
160, C₃=180, C₄=190, ガイス
=190℃)にて厚さ 0.2 mm の T-ダイ
シートを成形しその吐出量を測定した。

*8 上記 T-ダイシートを 185℃にて加
圧プレスして厚さ 1 mm のプレス板を作
成後ダンベル試片として、150℃にて
測定したダンジョン引張試験機を用い
て強断伸度を測定、引張速度 5 mm/min

*9 プラズマゲージ用プラズマコーダーを用い
て測定した時の最大トルクに列する左の
時間を示し、値の小さい程ゲル化が速
い。

(温度190℃, 回転数30 rpm
充填量60g, 予熱5分)

※10 ※9と同一条件で測定したときの
最大トルク。

トルクの小さな程押し抵抗が小
さい。

実施例 2

実施例1で合成した試料aと全く同様な手順で、
n-オクタメルメルカプタン量のみを変えて、各試
料を合成した。

即ち、(a)成分は試料aのそれと同様であるが、
(b)成分は50部のメチルメタクリレートと0.05
部のn-オクタメルメルカプタンを用いて η_{sp}/c が
0.5となるように合成した試料(b)を合成した。同
様に、(b)成分は0.25部のn-オクタメルメルカ
プタンを用いて η_{sp}/c が2.0となるように試料
(c)を合成した。全く同様にして、0.5部のn-
オクタメルメルカプタンを用いて η_{sp}/c が1.0とな
るように重合した(b)成分を有する比較例7および
0.25部のn-オクタメルメルカプタンを用いて

(b)成分の η_{sp}/c が2.0未満になるとロール滑
性、吐出量などの滑性が低下する(比較例7, 8)。
一方、(b)成分重合体の η_{sp}/c が1.0以上になると、
ロール滑性、吐出量などの低下が著るしい(比
較例9, 10)。本発明例の範囲ではロール滑
性、吐出量共に優れており、最大トルクも小さく、
かつ、高圧引張伸断などの特性も具備している。

以下空白

表 2 各成分の η_{sp}/c の影響

二成分重合体の組成(試料a及びbの成分の配分)				加工性			吐出率 (g/分)	高圧引張 伸断力 (kg/cm ²)	最大トルク (kg・m)	
(A)成分 MMA η_{sp}/c	(B)成分 St/Ba η_{sp}/c	ロール滑性								
		5	10	15	20					
発明例 a	50	50	0.6	42	42	42	42	51.4	216	38
b	50	30	0.6	42	42	42	42	50.2	210	35
c	50	20	0.6	42	42	42	40	49.8	206	33
比較例 7	50	10	0.6	39	38	35	35	85.2	188	-
8	50	05	0.4	35	35	33	33	80.4	176	-
発明例 d	50	30	0.4	42	42	42	42	52.6	211	39
e	50	30	1.0	39	39	39	39	48.5	206	35
比較例 9	50	30	1.5	35	32	31	31	82.4	202	-
10	50	30	2.5	28	32	30	30	29.8	207	-

実施例 3

実施例 1、試料 A の合成におけると同様な反応条件にて、(A)成分と(B)成分の含量を変えて各試料を合成した。(B)成分のステレンとローブチルアクリレートとの比は全て 60 対 40 (重量比)に一定とし、又、ローブチルメタクリレート、メチルメタクリレートに対して 0.08 モステレンとローブチルアクリレートとの混合体に対しては 8.0 モとして、(A)成分および(B)成分混合体の 85% を一定にした。

即ち、最終生成物において 60 部のメチルメタクリレートと 24 部のステレンおよび 16 部のローブチルアクリレートとからなる試料 f、45 部のメチルメタクリレートと 28 部のステレンおよび 22 部のローブチルアクリレートとからなる試料 g、80 部のメチルメタクリレートと 42 部のステレンおよび 28 部のローブチルアクリレートとからなる試料 h、20 部のメチルメタクリレートと 48 部のステレンおよび 32 部のローブチルアクリレートとからなる試料 i をそれぞれ合成した。

更に、80 部のメチルメタクリレートと 12 部のステレンおよび 8 部のローブチルアクリレートとからなる比較例 11 を、70 部のメチルメタクリレートと 18 部のステレンおよび 12 部のローブチルアクリレートとからなる比較例 12 を、又、10 部のメチルメタクリレートと 54 部のステレンおよび 36 部のローブチルアクリレートとからなる比較例 13 をそれぞれ合成した。

上記の各試料は、4 モのステアリン酸ソーダを用いて凝固したが、投収分布は試料 h とほぼ同一であった。

上記の試料の各 8 部を実施例 1 と同様に操作にて塩化ビニル樹脂に配合し、その加工性を測定した結果を表 3 に示す。

(A)成分のメチルメタクリレート含量が、80 % より大であるとロール滑性、吐出量共に極端に低下してくる(比較例 11、12)。

又、(A)成分含量が 20 % 未満になるとロール滑性、吐出量が共に低下する他に、ゲル化速度が著しく低下する(比較例 13)。

実施例 4

実施例 1、試料 h と同じ手順に従って、4.0 部が 3.0 であるメチルメタクリレート混合体 (A)成分)を 50 部合成し、硬いて 15 部のローブチルメタクリレートと 40 部のステレンおよび 10 部のローブチルアクリレートを同じ手順で前記混合して試料 j を得た。同様にして(B)成分がステレン 20 部とローブチルアクリレート 80 部とからなる試料 k を、ステレン 45 部とローブチルアクリレート 55 部とからなる比較例 14 を、更に、ステレン 5 部とローブチルアクリレート 45 部とからなる比較例 15 をそれぞれ合成した。アニミン性界面活性剤としては、8 モ (混合体に対して)のポリオキシエチレンアルキルエーテルフォスフェートを用いた。

上記試料の各 8 部を実施例 1 で示した操作と同様に塩化ビニル樹脂に配合し、加工性を測定した。結果を表 4 に示す。

(B)成分のステレン含量が 80 % を超えるとロール滑性、吐出量共に低下する他に、透明性を失う

表 3 (A)成分の含量の影響

二成分重合物の組成物及び各成分の割合	加工性										吐出特性 吐出量 (g/分)	ゲル化特性 Tmax (分)	最大トルク (kg. cm)
	(A)成分 MMA 部/100部	(B)成分 St 部/100部	ロール特性 200°C 時					吐出特性 吐出量 (g/分)					
			ロール特性 200°C 時										
			5	10	15	20	25						
比較例 11	60	30	33	32	31	30	30	342	08	08	—	—	
比較例 12	70	30	33	33	35	34	34	401	09	09	—	—	
試料 f	60	30	33	33	39	39	39	496	10	39	39	39	
試料 g	45	55	42	42	42	42	42	523	13	38	38	38	
試料 h	80	20	42	42	42	42	42	612	14	38	38	38	
試料 i	20	80	40	40	40	40	40	483	18	37	37	37	
比較例 13	10	90	35	35	36	35	35	295	45	—	—	—	

よりなる(比較例14)。

側成分のステレン含量が極端に低いと滑性が低下する以外に、ゲル化阻害が著しく低下する(比較例15)。

以下余白

表 4 側成分の組成比の影響

二重重合体の組成比及び各成分の含量		加工性能											
		(A)成分 MMA 重量%		側成分 St/BA 重量%		ロール滑性			吐出量 (g/分)	ゲル化特性 Dmax (%)	最大トルク (kgm)	吐出量 (g/分)	
						5	10	15					20
比較例	14	50	30	45/15	0.6	35	43	32	345	0.9	-	234	
実施例	1	50	30	40/20	0.6	40	40	40	40	501	1.1	35	95
	2	50	20	30/20	0.6	42	43	42	42	502	1.2	35	95
	3	50	20	20/30	0.6	40	40	40	40	500	1.3	35	92
比較例	15	50	30	5/45	0.6	36	35	35	34	329	4.3	-	143

※11 吐出量の測定に用いたT-ゲージシートを185℃にて加圧プレスして厚さ2mmのプレス板を作製し、JISK-8714に準じて硬さを測定した。硬面が小さい程透明性に優れている。

実施例 5

実施例1で用いた反応容器を用いて試料8と同様な合成手順にてφφ/φが2.0のポリメタクリレート(A成分)45部を調製した。続いてステレン88部と2-エチルヘキシルアクリレート22部とノ-オクテルメルカプタン2部とからφφ/φが0.4の側成分重合体を有する試料1を合成した。同様にして、側成分がステレン88部とエチルアクリレート22部とからなる試料Bを、メチレン88部とメチルアクリレート22部とからなる試料Cを、ステレン88部とブチルメタクリレート22部とからなる試料Dを、ステレン88部と2-エチルヘキシルメタクリレート22部とからなる試料Eを、更にステレン88部とメチル

メタクリレート22部とからなる試料Fをそれぞれ合成した。アモニウム性界面活性剤としては、よく重合体に対して)のメチアリン酸ソーダを用いた。

上記試料の各8部を用いて実施例1で示したような操作で塩化ビニル樹脂の加工性を測定した。結果を表5に示す。各試料はいずれもロール滑性、吐出量、最大トルク共に良好な結果を与えた。

以下余白

[illegible]

比較例	二重重合体の組成(%) および各成分の粘度		分子量分布 (%)				特性 粘度 (η_{sp}/C)						
	(A) 成分 MMA mol-%	(B) 成分 Sty mol-%	スチレン 含量 (%)	分子量分布 (%)									
				300-1500	1500-6300	6300-20000		20000以上					
16	45	5.0	33.22	0.3	0	4.9	16.7	18.9	24.3	35.7	0.9	4.5	
17	45	5.0	33.22	0.3	0.05	19.7	20.2	28.4	23.9	14.5	6.3	4.4	
本発明例	1	45	5.0	33.22	0.3	0.1	17.2	24.3	34.3	28.0	1.7	8.9	4.0
2	45	5.0	33.22	0.3	2	16.3	81.9	30.5	21.3	0.1	2.9	3.6	
3	45	5.0	33.22	0.3	5	23.7	89.6	24.4	16.6	0.1	10.3	3.6	
比較例	18	46	5.0	33.22	0.3	6	24.6	26.3	26.5	18.5	0.1	18.9	3.6

二級至合牌の相成 例		加工 牌 紙						最大 ルク (No.1)		
(A)成分		炭		灰		P-O-R 炭 灰		相成時 煤吐出 量 (t/分)		
MM/A	成分	炭	灰	炭	灰	炭	灰			
45	20	88	22	-	-	04	41	41	40	39
40	20	88	-	22	-	04	40	39	39	39
35	20	88	-	-	88	04	39	38	38	39
30	20	88	-	-	-	04	39	38	38	40
25	20	88	-	-	-	04	38	37	37	40
20	20	88	-	-	-	04	38	38	35	41

※ 1 2 2 エチルヘキシルアクリレート

* 18 エチルアクリレート

* 1 4 メチルアクリレート

* 13 プラウドリート

未 1 6 2-エチルヘキシルメタクリレート

实例 6

例 1 の試料と同様に合成装置にて、ポリ
 メチルメタクリレート 46 部を合成後（固成分）、
 ステレン 88 部とアクリルアタリレート 22 部との
 混合液（固成分）を添加し重合し、熱処理、種々の
 量のステアリン酸ソーダを加えて、硫黄、酸化ア
 ルミニウムにて硬化し、試料 1, 2, 3 を上げ、
 比較例 15, 17, 18 を合成した。

ステアリン酸ソーダが0.1未満(比較例1, 5, 17)の場合に20μ以下の微粉が多く、又最大トルクの値が大である。ステアリン酸ソーダが5%をこえる(比較例18)と強度が大となり透明性が低下する。

案例 1

ポリ塩化ビニル（平均重合度 715）9.0 部、
MBS 樹脂（モデルメタクリレート、ブタジエン、
スチレン共重合樹脂：メタブレン C-200、三
菱レイヨン K, K, 製）1.0 部、およびオクテノ
ルカブチド系安定剤 1.5 部、ニガキン系安定剤
1.5 部、ブチルステアレート 1.0 部、脂肪族のポ
リグリコールエステル 0.5 部に試料 a を 1 部混合
し、200 度のブロー成形機を用いてブロー成形生
のテストをおこなったところ同一の成形条件下で
試料 a を含まない場合の 1 時間の生産量が 16.4
kg であり、約 1 時間後にボトルの底部が阻害れし
たのに対して、試料 a を含む場合の生産量は 28kg
kg であり、しかも、8 時間連続してもブローボ
トルの表面は劣化や劣化があり、スクリーン回収設
を無くしても、トルクの増大はみられなかった。
成形後ブローボトルに氷水を入れ 2 時間氷水に
つけたのち 8 時間の露置から露下してその破損率を
求めたところ、試料 a を含めぬ場合もいずれも 8 kg
であった。

実施例 3

酢酸ビニル含量10%の塩化ビニル系共重合体
(平均重合度800)100部、ジブチルメタレ
ート22部、ブチルメタレート10部、ステア
リン酸5部、と共に原料を8部混合し実施例
1と同様にしてロール滑性を求めたところ20分
後にも滑性は4.0を示し良好であった。

特許出願人

三提レイヨン株式会社

特許出願代理人

弁護士 菅 木 明

弁護士 西 館 和 之

弁護士 内 田 孝 男

弁護士 山 口 昭 之

特開 昭50-123764(12)

6. 添附書類の目録

(1) 願 望 副 本	1 通
(2) 明 細 書	1 通
(3) 図 面	1 通
(4) 委 任 状	1 通

7. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

- (1) 発 明 者
住所 広島県天竹市黒川3丁目2-6
中興アパート区-1-24
氏名 兼 田 正 弘
住所 広島県天竹市黒川3丁目2-4
中興アパート405号
氏名 長 谷 川 肇
住所 広島県天竹市黒川3丁目2-401
中興アパート
氏名 兼 田 正 弘

(2) 特許出願人

な し

(3) 代 理 人

住所 東京都港区芝罘平町13番地静光ビル
電話 504-0721

氏 名 弁護士(7210) 西 館 和 之

住 所 同 所

氏 名 弁護士(7079) 内 田 孝 男

住 所 同 所

氏 名 弁護士(7107) 山 口 昭 之

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.